



INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

(11) Número de Publicação: **PT 103332 A**

(51) Classificação Internacional:

C02F 3/34 (2006.01) **C02F 1/42** (2006.01)

B01D 15/08 (2006.01)

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: **2005.08.12**

(30) Prioridade(s):

(43) Data de publicação do pedido: **2007.02.28**

(45) Data e BPI da concessão: **/**

(73) Titular(es):

UNIVERSIDADE DO MINHO

LARGO DO PAÇO 4700-320 BRAGA

PT

(72) Inventor(es):

MARIA TERESA JESUS SIMÕES CAMPOS TAVARES

PT

MARIA ISABEL PONTES CORREIA NEVES

PT

(74) Mandatário:

MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA

RUA CASTILHO, N.º 50, 5º - ANDAR 1269-163 LISBOA

PT

(54) Epígrafe: **SISTEMA DE BIOSSORÇÃO PRODUZIDO A PARTIR DE BIOFILMES SUPORTADOS EM ZEÓLITO FAUJASITE (FAU), PROCESSO PARA A OBTENÇÃO E SUA UTILIZAÇÃO NA REMOÇÃO DE CRÓMIO HEXAVALENTE (CR(VI))**

(57) Resumo:

A PRESENTE INVENÇÃO REFERE-SE A UM SISTEMA DE BIOSSORÇÃO COMPOSTO POR UM BIOFILME BACTERIANO SUPORTADO EM ZEÓLITOS SINTÉTICOS, COM UTILIZAÇÃO EM VÁRIOS TIPOS DE INDÚSTRIAS PARA REMOÇÃO DO CRÓMIO HEXAVALENTE, ATRAVÉS DA RETENÇÃO DOS IÕES METÁLICOS NO BIOFILME, EM SOLUÇÕES COM CONCENTRAÇÕES ENTRE 50 E 250 MGCR/L, PROCESSO PARA A SUA OBTENÇÃO E RESPECTIVAS UTILIZAÇÕES. ESTE PROCESSO CONSISTE NA OBTENÇÃO DE UM BIOFILME BACTERIANO DE ARTHROBACTER VISCOSUS, SUPORTADO NUM ZEÓLITO FAUJASITE (FAU). O BIOFILME PROMOVE A REDUÇÃO DE CR(VI) A CR(III) E, POSTERIORMENTE, O CR(III) É FIXADO NO ZEÓLITO POR PERMUTA IÓNICA. VÁRIAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO, COMO MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS (FTIR E ICP-AES), ANÁLISE SUPERFICIAL (XRD E SEM) E ANÁLISE TÉRMICA (TGA), DEMONSTRAM QUE O PROCESSO DE BIOSSORÇÃO NÃO MODIFICA A MORFOLOGIA OU ESTRUTURA DO ZEÓLITO FAU. O SISTEMA DE BIOSSORÇÃO, E RESPECTIVO PROCESSO DE FIXAÇÃO DE CRÓMIO HEXAVALENTE EM ZEÓLITOS FAUJASITE (FAU), PODE SER APLICÁVEL AO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS, INDUSTRIAIS, MINEIRAS OU AGRÍCOLAS, PARA REMOÇÃO DO CRÓMIO HEXAVALENTE.

RESUMO

>>SISTEMA DE BIOSSORÇÃO PRODUZIDO A PARTIR DE BIOFILMES
SUPPORTADOS EM ZEÓLITO FAUJASITE (FAU), PROCESSO PARA A SUA
OBTENÇÃO E SUA UTILIZAÇÃO NA REMOÇÃO DE CRÓMIO HEXAVALENTE
(Cr(VI))^{II}

A presente invenção refere-se a um sistema de biossorção composto por um biofilme bacteriano suportado em zeólitos sintéticos, com utilização em vários tipos de indústrias para remoção do crómio hexavalente, através da retenção dos íons metálicos no biofilme, em soluções com concentrações entre 50 e 250 mgc./L, processo para a sua obtenção e respectivas utilizações.

Este processo consiste na obtenção de um biofilme bacteriano de *Arthrobacter viscosus*, suportado num zeólito faujasite (FAU).

O biofilme promove a redução de Cr(VI) a Cr(III) e, posteriormente, o Cr(III) é fixado no zeólito por permuta iónica.

Várias técnicas de caracterização, como métodos espectroscópicos (FTIR e ICP-AES), análise superficial (XRD e SEM) e análise térmica (TGA), demonstram que o processo de biossorção não modifica a morfologia ou estrutura do zeólito FAU.

O sistema de biossorção, e respectivo processo de fixação de crómio hexavalente em zeólitos faujasite (FAU), pode ser aplicável ao tratamento de águas residuais, industriais, mineiras ou agrícolas, para remoção do crómio hexavalente.

DESCRIÇÃO

>>SISTEMADE BIOSSORÇÃO PRODUZIDO A PARTIR DE BIOFILMES
SUPPORTADOS EM ZEÓLITO FAUJASITE (FAU), PROCESSO PARA A SUA
OBTENÇÃO E SUA UTILIZAÇÃO NA REMOÇÃO DE CRÓMIO HEXAVALENTE
(CR(VI))^{II}

Campo da Invenção

O presente invento insere-se no domínio do tratamento de efluentes líquidos, como por exemplo o tratamento de águas residuais, industriais, mineiras ou agrícolas, por remoção do crómio hexavalente através da sua fixação num zeólito faujasite.

Sumário da Invenção

A presente invenção refere-se a um sistema de bioissorção composto por um biofilme bacteriano suportado em zeólitos sintéticos, com utilização em vários tipos de indústrias para remoção do crómio hexavalente, através da retenção dos iões metálicos no biofilme, em soluções com concentrações baixas, entre 50 e 250 mgcr/L.

Este processo consiste na obtenção de um biofilme bacteriano de *Arthrobacter viscosus*, suportado num zeólito faujasite.

O biofilme promove a redução de Cr(VI) a Cr(III) e, posteriormente, o Cr(III) é fixado no zeólito por permuta iónica.

Várias técnicas de caracterização como métodos espectroscópicos (FTIR e ICP-AES), análise superficial (XRD e SEM) e análise térmica (TGA) demonstram que o processo de bioissorção não modifica a morfologia ou estrutura do zeólito FAU.

Este processo define uma tecnologia de baixo custo, indicada para pequenas empresas localmente muito activas, produtoras de efluentes líquidos com baixas concentrações de metais pesados.

Antecedentes da Invenção

Hoje em dia, o controlo da poluição é uma das maiores preocupações da comunidade científica e ambientalista. Os poluentes principais são os gases responsáveis pelo efeito de estufa, os metais, os efluentes orgânicos e inorgânicos e os compostos orgânicos voláteis, VOCS. O crómio (Cr) é, em especial, um poluente tóxico presente nas águas residuais de muitas indústrias como sejam as unidades metalúrgicas, as instalações mineiras e as fábricas de curtumes. Os solos são contaminados e coloca-se o problema da contaminação metálica das águas de superfície e dos lençóis friáticos. Existem numerosos processos para remoção de metais pesados dissolvidos como sejam a precipitação química, a permuta iónica, a filtração membranar, a osmose inversa e a adsorção em carvão activado [1]. Estes processos são pouco eficazes e muito dispendiosos para soluções de baixa concentração pelo que as pequenas unidades fabris, que funcionam com apertados orçamentos, têm por vezes dificuldades em cumprir a legislação ambiental no que respeita às suas emissões líquidas.

A adsorção em carvão activado é considerada um processo competitivo e eficiente na remoção de metais em baixas concentrações. No entanto, o uso de carvão activado é dispendioso, pelo que são necessárias alternativas quer em tecnologias quer em materiais sorventes [2-3]. Nesta perspectiva, os zeólitos apresentam um grande potencial na remoção de metais pesados a partir de águas residuais

industriais. Os zeólitos são compostos por tetraedros de SiO_4 e AlO_4 ligados pelos átomos de oxigénio dos vértices. A existência de uma carga negativa estrutural dos zeólitos, devido aos tetraedros AlO_4 , promove uma forte afinidade para cationes metálicos, o que define as propriedades sorventes destes materiais. Sódio, potássio e outros iões positivos permutáveis ocupam os locais definidos na estrutura tridimensional e podem ser substituídos por metais pesados [4].

Vários trabalhos de investigação apresentados em anos recentes, utilizaram zeólitos naturais no tratamento de efluentes. Foi estudada a remoção de metais pesados de águas residuais usando clinoptilolite, o zeólito natural mais abundante. Os resultados indicam valores para a permuta iónica que variam entre 1.6 mg/g para o Pb^{2+} até 0 mg/g para o Cr^{3+} [5]. A questão torna-se um pouco mais complicada quando o ião é Cr(VI) , já que este se apresenta na forma de cromato ou dicromato, isto é, com carga negativa e com grande dimensão característica, visto ser geralmente muito hidratado. Uma das formas para resolver o problema da remoção de Cr^{6+} em solução é a combinação entre a bio sorção bacteriana e capacidade de permuta iónica do zeólito.

A bio sorção é a fixação de metais por materiais biológicos sem acumulação activa e pode ser considerada como um termo colectivo para um número de processos de acumulação passiva que podem incluir permuta iónica, coordenação, complexação, adsorção e micro-precipitação [6]. Outros autores [7] referem que a bio sorção é a capacidade de acumulação de metais pesados por parte de materiais biológicos a partir

de correntes residuais, quer por mediação metabólica, quer por caminhos de acumulação puramente físico-químicos.

As bactérias são particularmente adequadas para a biossorção devido à sua capacidade para fixar iões metálicos, adaptabilidade a ambientes naturais e baixo custo. A *Arthrobacter viscosus* é uma bactéria boa segregadora de exopolissacáridos, o que por si só, permite prever boas qualidades para adesão a suportes e para aprisionamento de iões metálicos [8]. O sistema aqui descrito combina as propriedades de biossorção do microorganismo com as características dos zeólitos como sejam a capacidade de permuta iónica e a selectividade de forma.

Entre os metais pesados que podem ser removidos de soluções líquidas por biossorção, o crómio exige especial atenção devido aos seus diferentes estados de oxidação. O processo aqui descrito permite a remoção de Cr a partir de soluções líquidas de $K_2Cr_2O_7$, com diferentes concentrações iniciais. Uma redução do $Cr(VI)$ é promovida pelo biofilme. A redução metabólica foi estudada e modelada para diferentes culturas bacterianas puras [9]. A bactéria *Arthrobacter viscosus* suportada no zeólito faujasite reduz o $Cr(VI)$ a $Cr(III)$, e o $Cr(III)$ é retido no zeólito por permuta iónica.

Documentos de patente recentes mencionam a utilização de biosorventes na remoção de metais pesados de efluentes, como por exemplo o uso de substratos cerâmicos revestidos a quitosano (US2003150802). No entanto, o quitosano não é eficiente na remoção de crómio. Zeólitos FAU têm sido usados como suporte para adsorção, principalmente na separação de compostos em efluentes gasosos, como gases de

escape automóveis (JP2000202282, JP9192486, EP1356862, US6350428, entre outras), mas desconhece-se a sua aplicação como suporte de biofilmes para remoção de crómio. O documento US2004124150 "Hexavalent chromium removal from aqueous media using ferrous-form zeolite materials" propõe a remoção do crómio por contacto com o zeólito. No entanto não segue o caminho biológico nem apresenta solução para o zeólito utilizado. A presente invenção procura dar resposta a este problema, suprimindo as lacunas deixadas pelas soluções actuais de remoção de crómio hexavalente de efluentes.

Descrição da Invenção

No presente invento propõe-se um sistema de bioissorção constituído por um biofilme de *Arthrobacter viscosus* suportado num zeólito FAU para remoção de iões metálicos pesados de correntes poluentes ambientais.

O biofilme suportado pelo FAU promove a existência de uma matriz de carga estruturalmente negativa que revela forte afinidade para os catiões metálicos, conferindo-lhe excelentes propriedades de adsorção. Os iões positivos permutáveis, como por exemplo de Na e K, ocupam os canais na estrutura tridimensional, que podem ser substituídos pelos metais pesados.

Por outro lado, as bactérias são bastante adequadas para a bioissorção de metais pesados, uma vez que possuem boas capacidades de fixação de iões metálicos. A *Arthrobacter viscosus*, em particular, produtora de exopolissacáridos, revela excelentes qualidades de adesão ao suporte e de retenção de iões metálicos, conferindo ao sistema biofilme - zeólito propriedades tais como de permuta de iões e selectividade de forma.

Assim, os iões de dicromato são retidos pelo biofilme suportado a partir de soluções de $K_2Cr_2O_7$ de baixa concentração (concentrações entre 50 mg/L e 250 mg/L). O zeólito apresenta uma elevada área superficial (500-700 m^2g^{-1}) mas a grande parte desta área é interna. A novidade deste método consiste no facto da bactéria *Arthrobacter viscosus* suportada no zeólito, reduzir o $Cr(VI)$ a $Cr(III)$, permitindo uma posterior fixação do catião na matriz. A estrutura resultante revela-se muito adequada para aplicação em catálise ambiental devido à sua actividade e selectividade.

Prevê-se que este método de controlo da poluição tenha uma componente económica fortemente positiva, já que o produto final, a matriz carregada com o ião metálico, apresenta actividade e selectividade adequadas para a sua aplicação em catálise ambiental. Assim, o produto final deste processo de remoção de $Cr(VI)$ pode ser reintroduzido no processo industrial e não descartado no meio ambiente. Refira-se que os catalisadores que promovem a oxidação total dos compostos orgânicos voláteis, VOC's, definem-se em duas categorias: óxidos de metais de transição (geralmente crómio, cobalto, cobre, níquel e manganésio) ou metais nobres (tipicamente platina e paládio). O elevado custo dos metais nobres promove o interesse da sua substituição pelos metais de transição, pelo que o produto final do processo de remediação aqui proposto, ao contrário dos produtos obtidos por precipitação e outros métodos clássicos de tratamento de efluentes, revela um forte potencial para a sua reciclagem numa área de aplicabilidade fortemente ecológica.

Este processo define uma tecnologia de baixo custo, indicada para pequenas empresas localmente muito activas, produtoras de efluentes líquidos com baixas concentrações de metais pesados. Estas unidades funcionam com orçamentos apertados e não estão especialmente motivadas para tratar os seus resíduos com a tecnologia convencional de redução da poluição, por esta se revelar particularmente dispendiosa e nem sempre eficaz quando aplicada a efluentes de baixas concentrações.

Descrição detalhada da invenção

A preparação do sistema de bioissorção é efectuada de forma a que os zeólitos FAU formem uma matriz de suporte ao biofilme de *Arthrobacter viscosus*, retendo iões de Cr, através da inoculação de meio de cultura contendo a mencionada bactéria, em ensaios descontínuos (batch), e por adsorção de iões de Cr a este suporte, de acordo com o seguinte:

1. Preparação dos zeólitos faujasite (FAU)

Os zeólitos foram obtidos na W.R. Grace e foram calcinados a 500°C durante 8 horas, sob corrente de ar seco, antes da sua utilização.

2. Preparação do biofilme suportado em zeólitos FAU

A preparação do bioissorvente é realizada através do crescimento da bactéria *Arthrobacter viscosus* em presença dos zeólitos pré-tratados.

A bactéria *Arthrobacter viscosus* foi obtida na Spanish Type Culture Collection da Universidade de Valência.

Para o crescimento do microorganismo prepara-se um meio constituído por 5 g/L de peptona, 3 g/L de extracto de

malte, 3 g/L de extracto de levedura e 10 g/L de glucose, que é esterilizado a 120 °C durante 20 min. Os frascos Erlenmeyer são mantidos a 28 °C, em agitação média.

3. Ensaio de adsorção do Cr no biofilme - zeólito

Realizam-se ensaios de adsorção com 1.0 g do zeólito, NaY ou NaX, 150 mL da solução de dicromato com uma concentração entre 50 mg/L e 250 mg/L e 15 mL do meio de cultura de *Arthrobacter viscosus*, em frascos Erlenmeyer de 250 mL, a uma temperatura de 28°C e com agitação média.

As soluções aquosas de crómio foram preparadas por diluição de K₂Cr₂O₇ (Aldrich) em água destilada.

A matriz obtida por centrifugação a 5000 rpm, é posteriormente calcinada, a 500 °C durante 6 horas sob corrente de ar seco para remoção da matéria orgânica da bactéria *Arthrobacter viscosus*, para posterior utilização catalítica.

O sistema de biossorção foi testado sob condições de baixas concentrações em Cr e, sistematicamente retiram-se amostras (1 mL) que, após centrifugação, são analisadas por espectrofotometria de absorção atómica (AAS) para doseamento do metal.

O material assim obtido, após o processo de biossorção, é identificado pela designação Cr,zeólito; em que n representa a concentração inicial de crómio na solução a tratar.

A análise química total do zeólito, após biossorção, doseia o metal fixado.

Os dados obtidos apontam para uma eficiência máxima de remoção de Cr na ordem dos 20%, realizada através da utilização dos sistemas de bioissorção descritos.

Tabela 1. Análise química de amostras de zeólitos

	Si/Al	Teor Cr (p total %)	Quant. metal/ unid. cel.
NaY	2,88	--	--
NaX	1,63	--	--
Crloo-NaY	2,88	0,14	0,45
Crloo-NaX	1,63	0,19	0,67

Não foram encontradas variações significativas, nos padrões de difracção relativos à estrutura dos zeólitos NaY e NaX, antes e após a bioissorção.

Através de análise térmica (TGA) verificou-se que os sistemas de bioissorção de zeólitos, contendo o biofilme, apresentam o mesmo tipo de comportamento que o suporte original.

Os dados obtidos a partir de espectroscopia FTIR demonstram que nos sistemas os espectros são dominados por fortes bandas de zeólitos, nomeadamente de 3.700-3.300 cm^{-1} e 1.300-450 cm^{-1} demonstrando que as características estruturais dos zeólitos permanecem inalteradas.

Em conclusão verifica-se que o biofilme de *Arthrobacter viscosus* suportado em zeólitos X ou Y apresenta capacidade de remoção de iões Cr contidos em soluções diluídas e que, portanto, constituem uma solução adequada para utilização em bio-remediação.

A redução de Cr(VI) a Cr(III) é efectuada pelo biofilme sendo o Cr(III) retido no zeólito através de permuta iónica.

Bibliografia

- [1] S.E. Bailey, T.J. Olin, R.M. Bricka and D.D. Adrian, Water Res., Vol. 33, No. 11 ((1999) 2469.
- [2] E. Erdem, N. Karapinar and R. Donat, J. Coll. Inter. Sci., 280 ((2004) 309.
- [3] S.K. Pitcher, R.C.T. Slades and N. I. Ward, Sci. Total Environ., 334-335 ((2004) 161.
- [4] A. Corma and H. Garcia, Eur. J. Inorg. Chem. ((2004) 1143.
- [5] S. Babel and T.A. Kurniawan, J. Haz. Mat., B97 ((2003) 219.
- [6] J.R. Duncan, D. Erady and A. Stoll, Environ. Technol. No. 15 ((1994) 429.
- [7] G.M. Woodburn, Q. Yu and J.T. Matheickal, Water Res., 32 ((1999) 400.
- [8] C. Quintelas and T. Tavares, Biotechnol. Letters, Vol. 23 ((2001) 1349.
- [9] Y.T. Wang and H. Shen, Water Res., 7 ((1997) 727.

Lisboa, 10 de Agosto de 2006

REIVINDICAÇÕES

1. Sistema de bioissorção produzido a partir de biofilmes suportados em zeólito faujasite (FAU) caracterizado por ser produzido a partir de biofilmes com a bactéria *Arthrobacter viscosus* suportados em zeólito faujasite (FAU) e de soluções de dicromato.
2. Processo de obtenção do sistema de bioissorção, de acordo com a reivindicação anterior, caracterizado por se fazer crescer uma cultura bacteriana de *Arthrobacter viscosus* na presença de zeólitos FAU pré-tratados e de promover o contacto desse bioissorvente com uma solução de crómio hexavalente.
3. Processo de obtenção do sistema de bioissorção, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por se realizar o pré-tratamento dos zeólitos FAU, por calcinação dos mesmos a 500 °C durante 8 horas, sob corrente de ar seco.
4. Processo de obtenção do sistema de bioissorção, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por incluir o crescimento da bactéria *Arthrobacter viscosus* na presença dos zeólitos pré-tratados e em meio de crescimento adequado e esterilizado a 120°C durante 20 min.
5. Processo de obtenção do sistema de bioissorção, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por incluir o contacto dos bioissorventes, preparados segundo a reivindicação 4, com soluções de crómio hexavalente em

concentrações entre 50 mgc,/L e 250 mgc,/L, preparadas a partir de dicromato de potássio.

6. Processo de obtenção do sistema de bioissorção, de acordo com a reivindicação anterior, caracterizado por o contacto entre os bioissorventes se realizar a uma temperatura de 28 °C, em agitação média.
7. Processo de obtenção do sistema de bioissorção, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela recuperação da matriz sólida se realizar por centrifugação a 5000 rpm.
8. Processo de obtenção do sistema de bioissorção, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela recuperação da matriz sólida, para posterior aplicação catalítica, se realizar pela remoção da matéria orgânica da bactéria *Arthrobacter viscosus*, por calcinação dos mesmos a 500°C durante 6 horas, sob corrente de ar seco.
9. Utilização do sistema de bioissorção produzido a partir de biofilmes suportados em zeólito faujasite (FAU), de acordo com as reivindicações anteriores, caracterizado por ser aplicável ao tratamento de águas residuais, industriais, mineiras ou agrícolas, para remoção do crómio hexavalente.
10. Utilização do sistema de bioissorção produzido a partir de biofilmes suportados em zeólito faujasite (FAU), de acordo com a reivindicação anterior, caracterizado por ser aplicável à fixação do crómio hexavalente numa

matriz e sua posterior reciclagem ou utilização catalítica.

Lisboa, 10 de Agosto de 2006.